



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

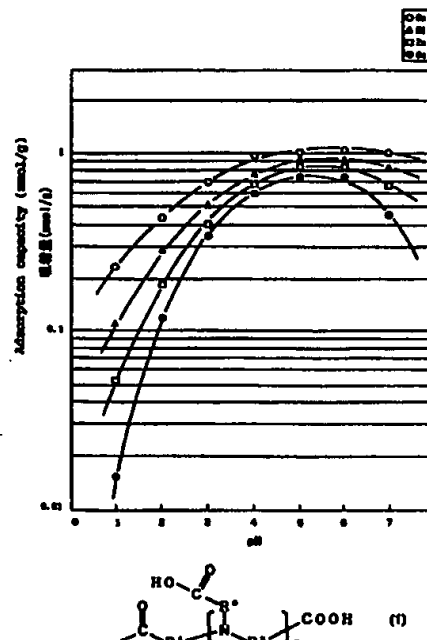
(51) 国際特許分類6 D06M 13/332, C09K 3/00		A1	(11) 国際公開番号 WO98/16680
			(43) 国際公開日 1998年4月23日(23.04.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03669		(74) 代理人 弁理士 小谷悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.) 〒550 大阪府大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本町ビル Osaka, (JP)	
(22) 国際出願日 1997年10月13日(13.10.97)			
(30) 優先権データ 特願平8/272707 1996年10月15日(15.10.96) JP 特願平9/268868 1997年10月1日(01.10.97) JP		(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) キレスト株式会社(CHELEST CORPORATION)[JP/JP] 中部キレスト株式会社 (CHUBU CHELEST CO., LTD.)(JP/JP) 〒545 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 南部信義(NANBU, Nobuyoshi)[JP/JP] 〒510 三重県四日市市笹川八丁目65番地の1 Mie, (JP) 伊藤 治(ITO, Osamu)[JP/JP] 〒510 三重県四日市市中町2番5号 Mie, (JP) 長塚孝二郎(NAGATSUKA, Koujirou)[JP/JP] 〒189 東京都東村山市恩多町5-33-1 株式会社 忍足研究所内 Tokyo, (JP)			

(54)Title: METAL CHELATE FORMING FIBER, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND METHOD OF METAL ION SEQUESTRATION USING SAID FIBER

(54)発明の名称 金属キレート形成能を有する繊維およびその製法、並びに該繊維を用いた金属イオン捕捉法

(57) Abstract

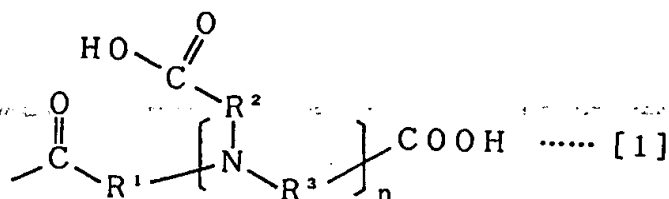
A metal chelate forming fiber wherein a reactive functional group of the molecule present on the surface has been substituted with an acyl group represented by general formula (1): a process for preparing the same; and a method of metal ion sequestration which comprises treating waste water with the fiber to permit metal ions contained therein to be captured by the acyl group, thereby removing the metal ions wherein R^1 , R^2 , and R^3 represent each a lower alkylene group and n is an integer of 1 to 4.



BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

繊維表面の分子中の反応性官能基が、下記一般式〔1〕で示されるアシル基で置換された金属キレート形成能を有する繊維およびその製法を開示すると共に、この繊維を用いて用排水を処理し、その中の金属イオンを前記アシル基に捕捉させて除去する方法を開示する。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)

PCTに基づいて公開される国際出版のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア国ユーゴス	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴィエトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

明 細 書

金属キレート形成能を有する繊維およびその製法、
並びに該繊維を用いた金属イオン捕捉法

技術分野

本発明は、新規な金属キレート形成能を有する繊維およびその製法、並びにこの繊維を用いた金属イオン捕捉法に関し、このキレート形成能を有する繊維は、例えば水中に微量存在する金属イオン、特に銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の金属イオンを、低pH域においても選択的に効率よく吸着する性能を備えており、工場廃水や飲料水等の浄化などに幅広く有効に活用することができる。

背景技術

産業廃水等には様々の有害金属イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点からそれら有害金属イオンは、廃水処理によって十分に除去することが必要とされている。またそれらの有害重金属イオンには、重金属等として有効に活用できるものも多く、これを分離・回収し2次資源として有効に活用可能にすれば一石二鳥である。

ところで従来より、用廃水中の有害金属イオンの除去あるいは有益金属イオンの捕捉にはイオン交換樹脂が広く利用されているが、低濃度の金属イオンを選択的に吸着し分離する効果は必ずしも満足し得るものとは言えなかった。

また、重金属イオンとの間でキレートを形成してこれらを選択的

に捕捉する性質を持ったキレート樹脂は、金属イオン、特に重金属イオンに対して優れた選択捕捉能を有しているので、水処理分野での重金属の除去や捕捉などに利用されている。しかしながら、キレート樹脂の大半はイミノジ酢酸骨格を導入したものであってキレート形成能が低く、特に低pH域では選択吸着性に欠けるという欠点があった。

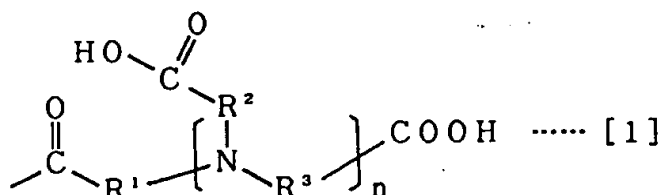
また通常、イオン交換樹脂やキレート形成性樹脂は、ジビニルベンゼン等の架橋剤によって剛直な三次元構造が与えられたビーズ状であり、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散速度が遅いため、処理効率にも問題があった。更に、再生せずに使い捨てにするタイプのものでは焼却処分が困難であるため、使用済み樹脂を如何に減容化するかも大きな問題となってくる。

こうしたビーズ状キレート形成樹脂の問題点を解消するものとして、繊維状あるいはシート状のキレート樹脂が提案されている（特開平7-10925号）。この繊維状あるいはシート状のキレート樹脂は、比表面積が大きく、金属イオンの吸・脱着点となるキレート性官能基が表面に存在するため、吸・脱着効率が高められ、更には、焼却処分等も容易に行なえるなど、多くの利点を有している。しかしながら、該繊維状あるいはシート状のキレート繊維は、その製造方法が煩雑であり、また電離性放射線を用いた方法を採用しなければならぬため、設備面、安全性、製造コスト等の点で多くの問題があった。

本発明は上記の様な従来技術の問題点に着目してなされたものであって、その目的は、簡単且つ安全な方法で安価に提供することのできる金属キレート形成性繊維およびその製法、更には該繊維を利用した金属イオンの捕捉法を提供しようとするものである。

発明の開示

上記課題を解決することのできた本発明の金属キレート形成能を有する繊維とは、少なくとも繊維表面の分子が、下記一般式〔1〕で示されるアシル基を置換基として有しているところにその特徴が存在する。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)

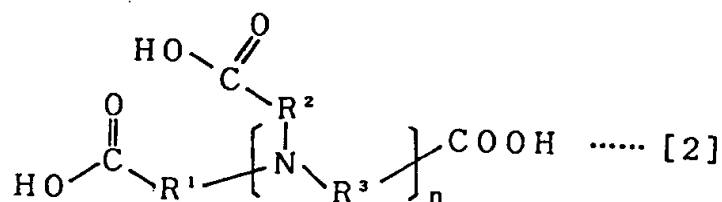
上記発明において、繊維を構成する分子中の反応性官能基として最も代表的なのは、水酸基またはアミノ基であり、また上記発明を実施するに当たっては、前記アシル基の下記式によって計算される置換率を10重量%以上とすることによって、金属イオン捕捉性能のより優れた金属キレート形成性繊維とすることができる。

$$\text{置換率 (重量\%)} = \left[\frac{(\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量})}{\text{反応前の繊維重量}} \right] \times 100$$

また上記一般式〔1〕で示されるアシル基の好ましい具体例としては、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などの残基が挙げられ、これらは1種類のみが繊維分子中に導入されていてもよく、あるいは2種以上が導入されていても構わない。

本発明に係る金属イオンの捕捉法とは、金属キレート形成能を有する上記の繊維を使用し、水中の金属イオン（有害重金属イオンや

有益金属イオン)を捕捉するところに要旨がある。また本発明に係る製法は、上記金属キレート形成能を有する繊維を簡単な方法で効率よく製造することのできる方法を提供するものであって、繊維を構成する分子の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基に、下記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させるところにその特徴が存在する。



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基（より好ましくは炭素数1～3のアルキレン基）、 n は1～4の整数を表わす〕

この方法を実施する際に用いられる好ましいポリカルボン酸の酸無水物としては、ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸2無水物、ジエチレントリアミン五酢酸2無水物が例示され、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を併用することが可能である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る金属キレート形成能を有する繊維を用いた吸着実験結果を示すグラフ、図2は、本発明に係る他の金属キレート形成能を有する繊維を用いた吸着実験結果を示すグラフ、図3は、従来のビーズ状金属キレート形成能を有する樹脂を用いた吸着

実験結果を示すグラフ、図 4 は、本発明のキレート形成性繊維と従来のビーズ状キレート形成性樹脂を用いた銅イオンの吸着破過曲線を対比して示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において金属キレート生成能を有する繊維は、その表面の分子が、前記一般式〔1〕で示されるアシル基を置換基として有しており、該アシル基は、その中に存在する窒素やカルボン酸が銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンに対して優れた選択吸着性を有しており、且つ該選択吸着活性基が繊維表面に露出しているので、この繊維は該アシル基の存在によって優れた金属イオン選択吸着活性を発揮する。

上記アシル基が導入される反応性官能基としては、前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物との反応活性を有する様々の官能基、例えば水酸基、アミノ基、イミノ基、チオール基、グリシジル基、イソシアネート基、アジリジニル基などが例示され、またこれら反応性官能基を有する繊維の種類は特に制限されず、綿、麻などを始めとする種々の植物性繊維；絹、毛などを始めとする種々の動物性繊維；ポリアミド、アクリル、ポリエステルなどの各種合成繊維；ビスコース、アセテート等の再生繊維等が全て包含される。これらの繊維は、殆んどの場合その構成分子中に水酸基やアミノ基などの反応性官能基を有しているので、それらの官能基をそのまま利用すればよいが、繊維分子中に前述した様な反応性官能基が存在しない場合は、酸化など任意の手段で他の反応性官能基を導入し、必要によっては元々存在する反応性官能基を更に活性の高い官能基に誘導してから利用することも可能である。

ここで用いられる繊維の性状にも特に制限がなく、長繊維のマルチフィラメント、短繊維の紡績糸、あるいはこれらを織物状や編物状に製織若しくは製編した布帛、更には不織布であってもよく、2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することも勿論有効である。また木材パルプや紙、更には木材片や木材チップ、薄板などを使用することも可能である。

そして分子中に上記反応性官能基を有する上記の繊維に、前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させると、該繊維分子中に前記一般式〔1〕で示されるアシル基がペンダント状に導入されるが、該アシル基中のカルボン酸は重金属イオンとのキレート反応性が非常に高く、従って該アシル基の導入された繊維を用いて重金属イオンを含む用廃水を処理すると、その中に含まれる重金属イオン等は効率よく金属キレートを形成して捕捉される。

上記一般式〔1〕で示されるアシル基の導入に用いられる、前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸酸無水物の好ましい具体例としては、ニトリロ三酢酸・無水物（NTA無水物）、エチレンジアミン四酢酸・二無水物（EDTA・二無水物）、エチレンジアミン四酢酸・一無水物（EDTA・一無水物）、ジエチレントリアミン五酢酸・二無水物（DTPA・二無水物）、ジエチレントリアミン五酢酸・一無水物（DTPA・一無水物）等が例示されるが、中でも特に好ましいのは、NTA無水物、EDTA・二無水物、DTPA・二無水物である。

そして、これらの酸無水物と、分子中に反応性官能基を有する前記繊維とを、N、N'－ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、例えば60～100℃程度で30分～数時間程度反応させると、酸無水物基が繊維分子中の反応性官能基（例

えば水酸基やアミノ基など)と反応して結合し、前記一般式〔1〕で示されるアシル基がペンダント状に導入され、金属イオンに対して選択的吸着性に優れた繊維を得ることができる。

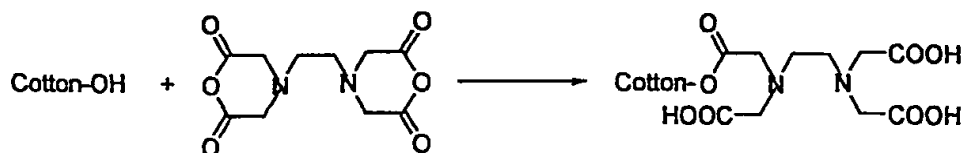
従って、前記一般式〔1〕で示されるアシル基の好ましい具体例としては、NTA、EDTA、DTPAの残基が挙げられ、これらの残基は、繊維分子中に1種類が導入されていてもよく、あるいは2種以上が導入されていても構わない。

繊維を構成する分子中に反応性官能基が存在しない場合は、該繊維を酸化、グラフト重合など任意の手段で反応性官能基を導入してから、前記ポリカルボン酸の無水物を反応させればよく、また反応性官能基が存在する場合でも、上記ポリカルボン酸の無水物との反応性が低い場合は、反応性の高い反応性官能基を導入してから前記ポリカルボン酸無水物と反応させることも有効である。

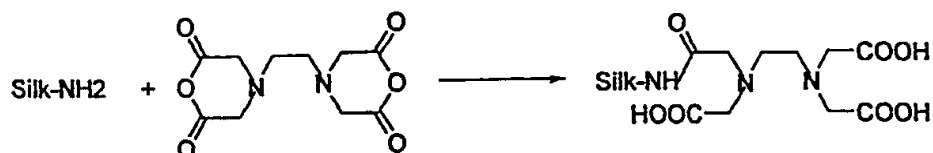
かくして得られる金属キレート形成能を有する繊維における、上記アシル基の導入量は、上記導入反応に使用する上記ポリカルボン酸無水物の使用量や反応条件等によって任意に調整することができるが、十分な重金属捕捉能を与えるには、前記式によって計算されるポリカルボン酸無水物の置換率を10重量%以上、より好ましくは20重量%以上にすることが望ましい。置換率の上限は特に制限されないが、置換率が高くなりすぎると、繊維の結晶性が高くなって脆弱になる傾向が現れてくるので、経済性なども考慮して100重量%程度以下、より一般的には50重量%程度以下に抑えるのがよい。但し、繊維分子中の反応性官能基の種類や導入量によっては、100～200重量%といった高レベルの置換率を与えることも可能であり、その様に置換率が非常に高く、従って金属イオン捕捉性能の著しく高められた繊維も、用途によっては極めて有用となる。

上記アシル基の導入反応を、綿あるいは絹とエチレンジアミン四酢酸・二無水物との反応を例にとって模式的に示すと、下記の通りである。

(綿の場合)



(絹の場合)



尚上記では、繊維分子中の水酸基またはアミノ基に前記ポリカルボン酸無水物を反応させた場合を代表的に示したが、 $=NH$ 、 $-SH$ その他の反応性官能基を利用して前記アシル基を導入する場合も、同様に考えればよい。

かくして本発明によれば、繊維分子中に前記一般式〔1〕で示されるアシル基を導入することによって、後記実施例でも明らかにする如く、中性付近はもとより低pH域においても、また金属イオン濃度の低い被処理水に適用した場合でも、優れた重金属イオン選択吸着活性を示し、優れた捕捉効果を得ることができる。

また、本発明の金属キレート形成能を有する繊維によって吸着・捕捉された金属は、たとえば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理すると、前記アシル基中のカルボキシル基から簡単に離脱するので、こうした特性を利用すれば容易に再生することができ、必要によっては再生液から金属を有価金属として回収することも可能となる。

本発明にかかる上記金属キレート形成性繊維を用いた捕捉対象となる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄など、または希土類元素であるスカンジウム、イットリウム、およびランタノイド系に属するランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムなど、更には放射性元素であるテクネチウム、プロメチウム、フランシウム、ラジウム、ウラン、プルトニウム、セシウムなどが例示される。

従ってこの金属キレート形成性繊維は、様々の液状物質の精製（例えば過酸化水素水の精製、界面活性剤含有物質の精製、純水の製造、日本酒などの品質安定化、水溶性染料浴の精製など）、各種液体からの金属の除去または捕捉・回収（例えば、繊維製錬排水の如き各種排水からの有害金属の除去、排水や各種反応液、海水等からの有価金属の捕捉回収、より具体的には、化学銅めっき浴からの銅の回収・精製、各種排水からの重金属の除去あるいは分離・回収、天然水からのレアメタル等の分離あるいは捕捉、鉱石処理水からの有価金属の分離・回収、精製など）に幅広く有効に活用することができる。更に本発明繊維の他の利用形態として、該繊維に触媒活性を有する金属、例えば鉄などを捕捉させ、レドックス試薬（ NO_x や SO_x 等の除去触媒など）として利用したり、あるいは銅、銀、ニッケル等の抗菌性もしくは殺菌性金属を捕捉させた抗菌もしくは殺菌性繊維として利用することも可能となる。

実施例

次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は

もとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらは全て本発明の技術的範囲に包含される。

実施例 1

(綿－EDTA型キレート形成能を有する繊維の製造)

エチレンジアミン四酢酸・2無水物 35.3 g を、N,N-ジメチルホルムアミド 200 ml に 80℃ で加熱溶解した溶液に、綿布(未晒しの綿ニット) 0.4 g を浸漬し、80℃ で 6 時間加熱処理する。次いで、該綿布を蒸留水 500 ml に浸漬し、アンモニア水を用いて pH を約 10 に調整してから 3 時間攪拌することにより、未反応のエチレンジアミン四酢酸を溶解除去する。その後、綿布を 0.1 規定の硫酸水溶液 500 ml に浸漬して 3 時間攪拌した後、蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで洗浄を繰り返し、60℃ で 5 時間乾燥することにより、綿－EDTA 型キレート形成能を有する繊維 0.54 g (置換率: 3.5 重量%) を得た。

得られた綿－EDTA 型キレート形成能を有する繊維 0.05 g を、夫々約 1 ミリモル／リットル濃度の銅、亜鉛、ニッケルおよびコバルトを含有し、pH を 1～7 に調整した希硫酸水溶液 50 ml に添加し、20℃ で 20 時間攪拌した後の各金属イオンの吸着量を調べた。結果は図 1 に示す通りであり、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトのいずれの金属イオンに対しても優れた捕捉効果を示し、且つ中性付近はもとより低 pH 域においても高い吸着活性を示すことが分かる。また図 1 から分かる様に、金属イオンの種類によっても吸着活性はかなり変わってくるので、該吸着活性の差を積極的に活用し、例えば最初に最も吸着活性の高い銅を選択的に捕捉し、その後ニッケル、亜鉛、コバルトを順次捕捉することにより、溶存金属

イオンを吸着活性の高い順に選別して分別することも可能となる。

実施例 2

(綿-N T A型キレート形成能を有する繊維の製造)

上記実施例において、エチレンジアミン四酢酸・2無水物に代えてニトリロ三酢酸・無水物 35.3 g を使用し、綿布（未晒しの綿ニット）0.4 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして、綿-N T A型キレート形成能を有する繊維 0.51 g（置換率：28重量%）を製造した。また、得られた綿-N T A型キレート形成能を有する繊維を用いて同様の吸着実験を行なったところ、図 2 に示す結果を得た。

比較例 1

前記実施例 1 で採用した吸着実験において、キレート形成性樹脂として、ビーズ状のスチレン-イミノジ酢酸系キレート樹脂（三菱化学社製「ダイヤイオン C R 1 1」）を使用した以外は上記と同様にして吸着実験を行なった。結果は図 3 に示す通りであり、銅イオンについては p H 2 程度でも吸着できるが、ニッケル、亜鉛、コバルトについては p H 3 ~ 4 以上でなければ吸着されず、p H 依存性が強いことが分かる。

実施例 3

前記実施例 1 で得た綿-E D T A型キレート形成性繊維と、比較例 1 で用いたのと同じビーズ状スチレン-イミノジ酢酸系キレート樹脂を、それぞれ直径 10 mm のガラスカラム内に各 4 g 充填し、各カラムに 10 mm o l / リットルの硫酸銅水溶液を $SV = 10 \text{ h r}^{-1}$ の流速で流し、流出液の銅イオン濃度を測定することによって破過曲線を求めた。

結果は図 4 に示す通りであり、ビーズ状キレート樹脂を用いた場合は、銅イオンがビーズ状樹脂に十分捕捉されないうちに流出して

しまうのに対し、本発明のキレート繊維を使用すると、キレート繊維の金属捕捉能が飽和するまではほぼ完全な金属捕捉能を発揮しており、これらの結果からも、本発明のキレート繊維は卓越した金属イオン捕捉能を有していることを確認できる。

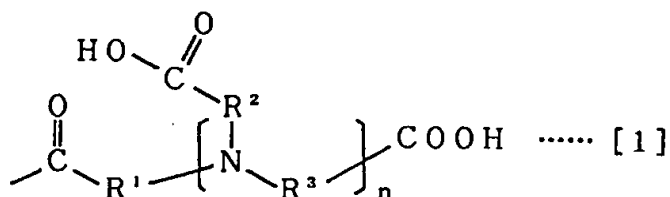
発明の効果

本発明の金属キレート形成能を有する繊維は、従来のキレート樹脂に比べてpH依存性が少なく、低pH域においてまた金属イオン濃度の低い被処理水に対しても優れた吸着活性を示し、かつ金属イオンに対する選択吸着活性にも優れているので、従来のイオン交換樹脂やキレート樹脂では不十分であった用廃水からの金属イオンの除去を効率よく行なうことができ、高い浄化効果を得ることができ、あるいは各種処理液からの有益金属の捕捉回収や精製にも有効に活用できる。

特に本発明では、金属捕捉能を有するキレート形成骨格が繊維分子表面に化学的に結合した状態で存在しており、金属イオンに対して効率よく接触するので、従来のビーズ状キレート形成性樹脂に比べて格段に優れた吸着・洗浄・溶離速度を得ることができる。また性状が繊維状であるので、非再生の使い捨てで利用する場合も焼却処理が容易であり、充填密度を調整することによって圧力損失を任意に調整することができ、更には、不織布状や布帛状としカートリッジ方式とすれば、交換その他の作業性も高めることが可能となる。また本発明の方法によれば、電離性放射線等の特別の装置を使用せずとも、極性溶媒中での加熱処理といった極く簡単且つ安全な方法で安価に高性能のものを得ることができるので、極めて実用的である。

請求の範囲

1. 少なくとも繊維表面の分子が、下記一般式〔1〕で示されるアシル基を置換基として有していることを特徴とする金属キレート形成能を有する繊維。



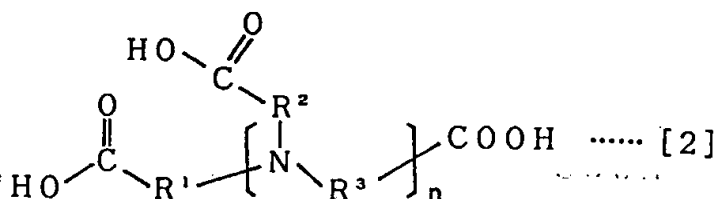
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす)

2. 上記一般式〔1〕で示されるアシル基の置換位置が、繊維表面の分子の水酸基またはアミノ基である請求項1に記載の金属キレート形成能を有する繊維。
3. アシル基の下記式によって計算される置換率が10重量%以上である請求項1または2に記載の金属キレート形成能を有する繊維。

$$\text{置換率 (重量\%)} = \left[\frac{(\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量})}{\text{反応前の繊維重量}} \right] \times 100$$

4. 上記一般式〔1〕で示されるアシル基が、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸から選ばれる少なくとも1種の残基である請求項1～3のいずれかに記載の金属キレート形成能を有する繊維。
5. 上記請求項1～4のいずれか1つに記載の金属キレート形成能を有する繊維を使用し、水中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。
6. 繊維を構成する分子の反応性官能基に直接、もしくは繊維を構

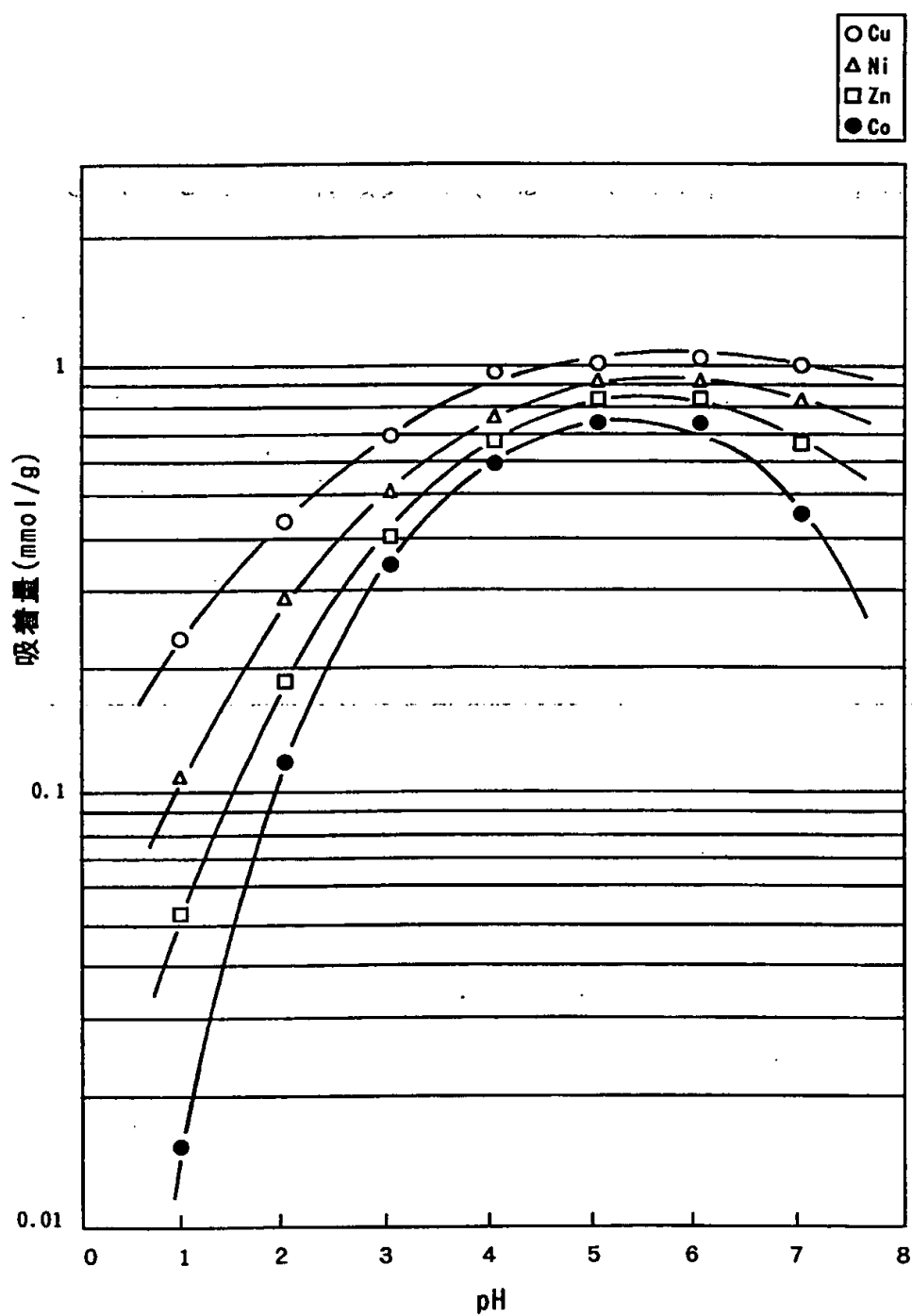
成する分子に他の反応性官能基を導入した後、該官能基に、下記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させることを特徴とする金属キレート形成能を有する繊維の製法。



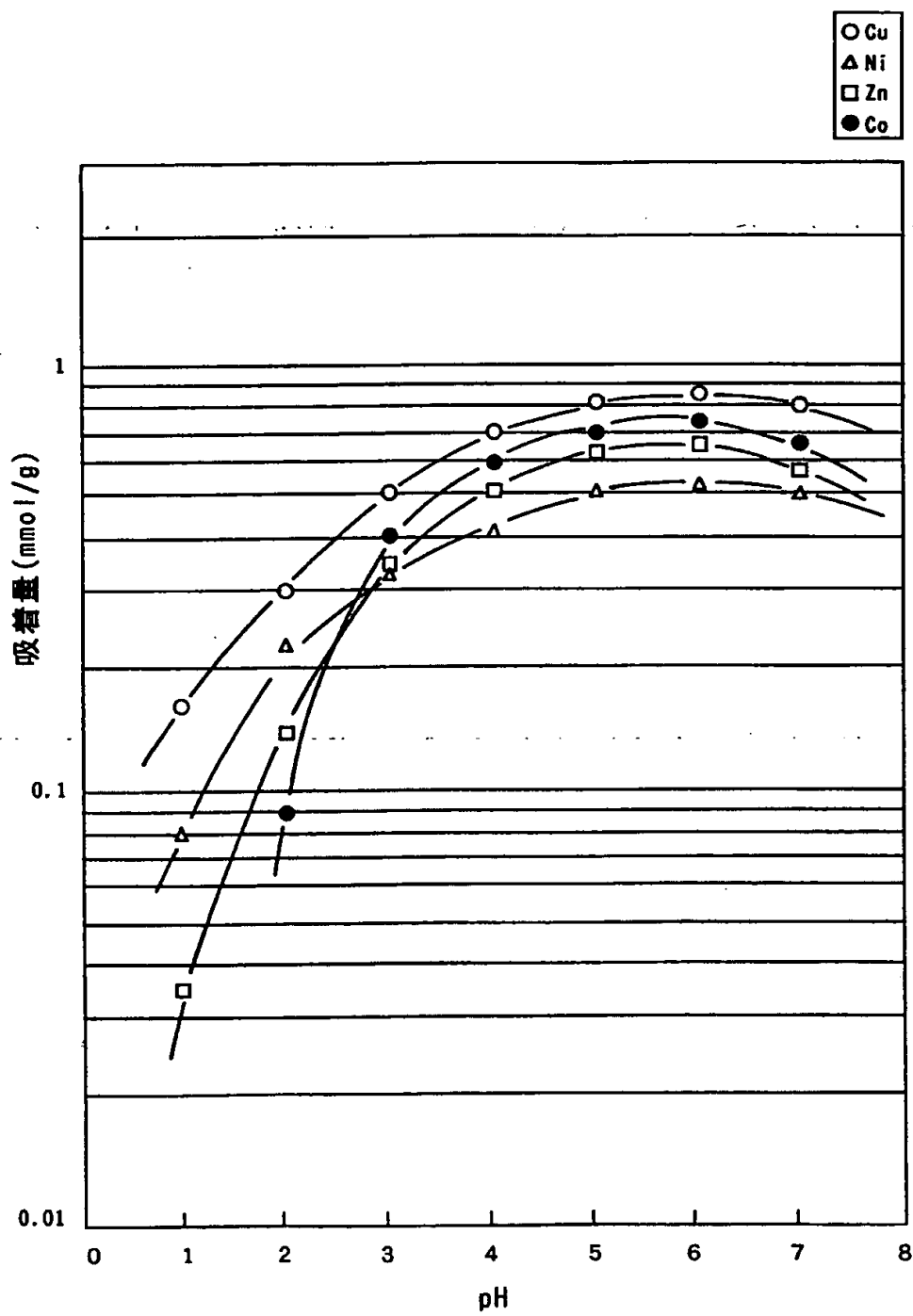
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は 1～4 の整数を表わす)

7. 前記一般式〔2〕で示されるポリカルボン酸の酸無水物が、ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸 2 無水物、ジエチレントリアミン五酢酸 2 無水物よりなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 6 に記載の製法。

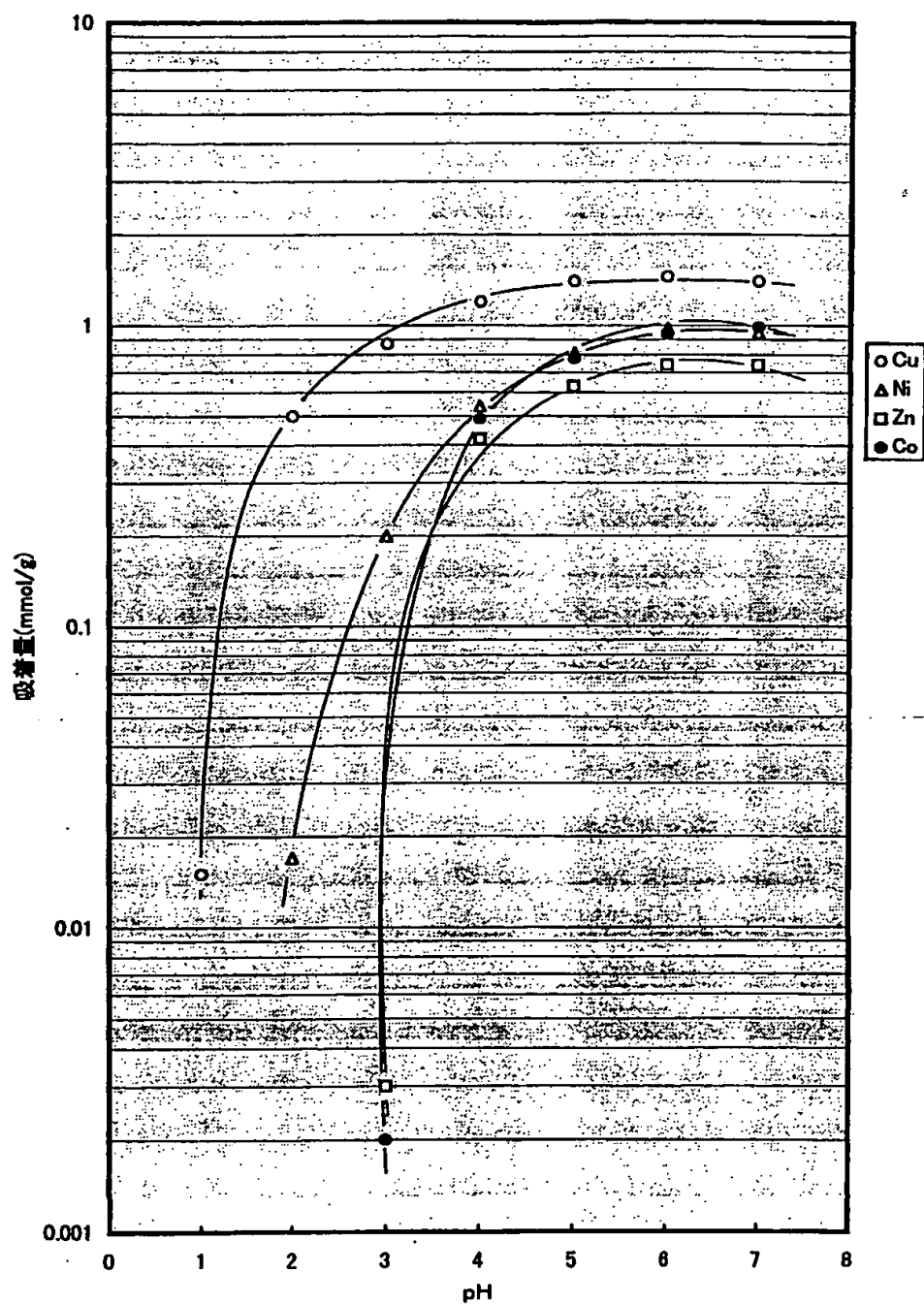
第 1 図



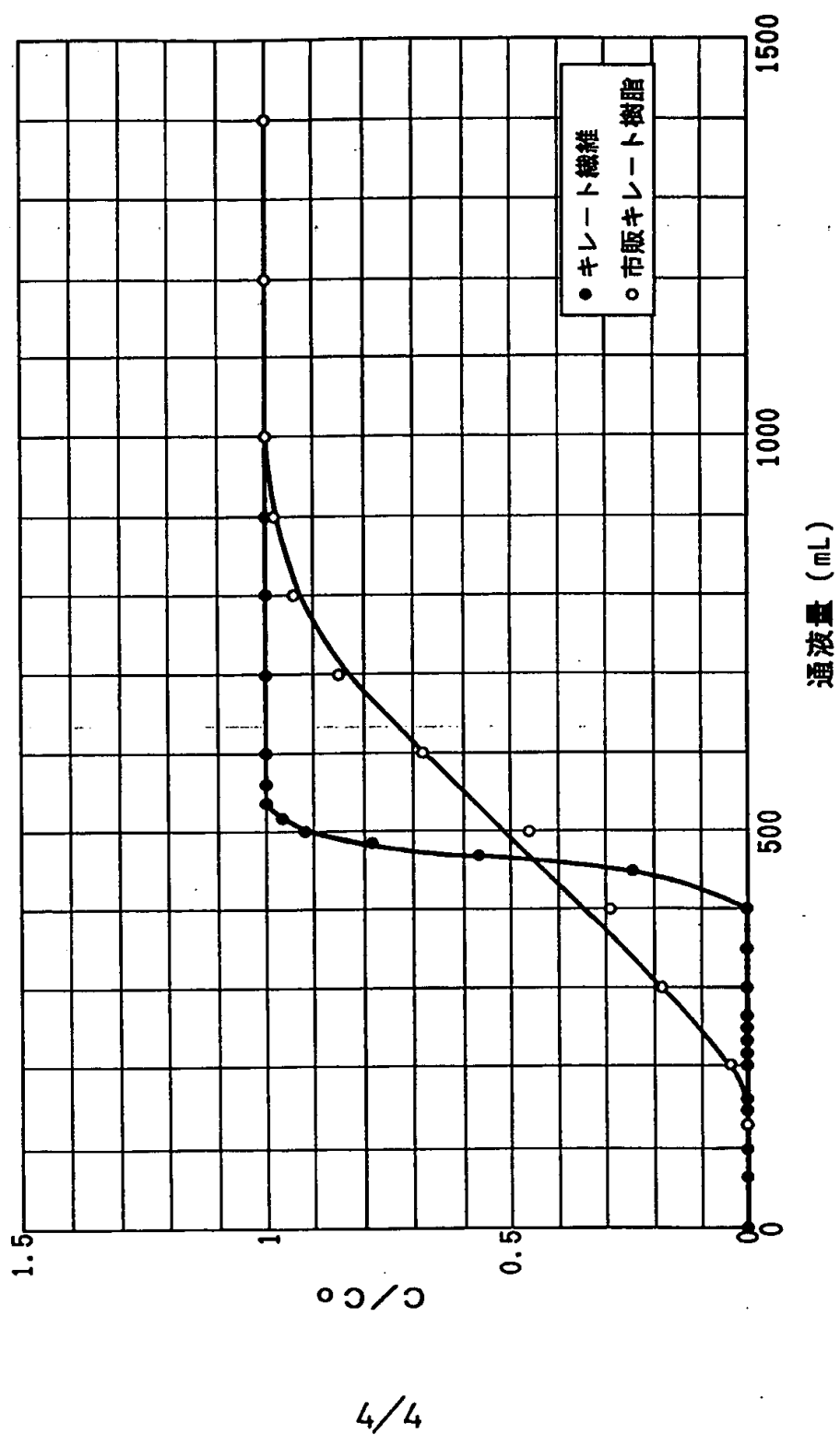
第 2 図



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ D06M13/332, C09K3/00, 108

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ D06M13/332, C09K3/00, 108

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1940 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-59580, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), March 5, 1996 (05. 03. 96) (Family: none)	1 - 7
A	JP, 7-112128, A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), May 2, 1995 (02. 05. 95) (Family: none)	1 - 7
A	JP, 6-16606, A (The Green Cross Corp.), January 25, 1994 (25. 01. 94) (Family: none)	1 - 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

December 22, 1997 (22. 12. 97)

Date of mailing of the international search report

January 13, 1998 (13. 01. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.cl⁶ D 06 M 13/332, C 09 K 3/00, 108

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.cl⁶ D 06 M 13/332, C 09 K 3/00, 108

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1996
 日本国登録実用新案公報 1994-1997

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-59580, A, (富士写真フイルム株式会社), 5. 3月. 1996 (05. 03. 96) (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 7-112128, A, (触媒化成工業株式会社), 2. 5月. 1995 (02. 05. 95) (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 6-16606, A, (株式会社ミドリ十字), 25. 1月. 1994 (25. 01. 94) (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 12. 97

国際調査報告の発送日

13.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

真々田 忠博

電話番号 03-3581-1101 内線

3 B

8 2 1 6